

令和 2 年 4 月 28 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06002

研究課題名(和文) 電池構造に革新をもたらすナノファイバーフレームワークを用いた高機能相界面の構築

研究課題名(英文) Construction of sophisticated phase interface using nanofiber framework to bring innovation to the battery cell architecture

研究代表者

田中 学 (Tanaka, Manabu)

首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授

研究者番号：00531831

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：各種高分子電解質の合成、エレクトロスピンニング法によるリチウムイオン伝導性ナノファイバーフレームワーク(NfF)の作製、NfF複合膜を作製した。適切な高分子構造を設計することで、NfFは緻密膜を上回る高いイオン伝導性を示した。さらにNfF複合膜は、マトリクス電解質で生じる結晶化を抑制し、低温でも優れた伝導特性と高いリチウムイオン輸率を示した。さらにFT-IR、ラマン分光、固体NMR測定などにより、NfFがリチウムイオン伝導性に与える影響や伝導メカニズムを検証した。NfF複合膜を用いた全固体型二次電池は、安定した充放電特性と長期サイクル安定性を示し、NfFの有用性と相界面制御の重要性が実証された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、高分子ナノファイバーに着目し相界面を制御することで二次電池特性の向上を達成している。本研究成果は二次電池の高性能化、小型・軽量化、コストダウンに繋がり、社会的な意義は大きい。さらに、各種高分子電解質を新たに合成して高分子構造と電解質特性の相関を明らかにするとともに、ラマン分光や固体NMR測定などを用いてイオン伝導メカニズムを検証するなど、学術的にも多数の新しい知見が得られ、当該分野の発展に貢献している。

研究成果の概要(英文)：A series of polymer electrolytes were synthesized. The lithium ion conductive nanofiber framework (NfF) and their composite membranes were fabricated. The NfF prevented crystallization of matrix electrolytes and showed good ion conductivity and high lithium ion transference numbers. The positive effect of NfF on the ion conductive characteristics were analyzed by FT-IR, Raman spectroscopy, and solid-state NMR measurements. The all-solid-state battery using the NfF composite membranes showed stable charge-discharge cycles and long-term cycle stability, indicating the effectiveness of the NfFs and importance of the control of phase interface.

研究分野：高分子化学、機能性高分子材料

キーワード：ナノファイバー エレクトロスピンニング 高分子電解質 イオン伝導 リチウムイオン 電池 相界面 電極

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

高分子の薄膜やナノ材料は、その高分子において一般に知られる物性とは異なる特異な性質・挙動を示すことが知られている。これは主に、ナノ構造化に伴い相対的に比率の高まった相界面近傍において、高分子鎖の運動性や配向性がバルク状態とは異なることに由来するものであり、近年ではナノ構造が熱物性や力学特性のほか物質輸送特性にも影響を与えることも明らかになりつつある。これらナノスケールにおける相界面現象を理解し、ナノ材料を用いて高機能相界面の構築することは、基礎・応用の両面において非常に重要である。例えば太陽電池や二次電池などエネルギー変換材料における相界面の精密制御は、電子やイオンの効率的な輸送を可能にし、エネルギー変換デバイスの飛躍的な高性能化に繋がると期待されている。

研究代表者らはこれまで、高分子材料におけるナノスケールのイオン輸送現象を検証する新しい材料として、「イオン伝導性ナノファイバー(図1)」に着目して研究展開している(科研費H24-25年度若手研究(B)、H26-28年度基盤研究(C))。一例として、エレクトロスピンニング(電界紡糸)法によりプロトン伝導性高分子から作製された直径数百 nm のナノファイバーが、同一化学構造からなる高分子膜と比較して飛躍的に高い(材料・条件によっては数千倍高い)プロトン伝導度を示すことを明らかにしている。また他のイオン種(アニオンやリチウムイオンなど)においても同様に、ナノファイバー内部あるいは表面(界面)における特異なイオン伝導挙動を見出し、燃料電池や二次電池用の高分子電解質膜としての応用も展開している。

ナノファイバーは、非常に大きな比表面積を有する材料であり、その集合体(研究代表者らはナノファイバーフレームワーク(NfF)と命名)は、ファイバー同士が三次元に連続することで自立した材料として扱うことが出来る多孔性のナノ構造体である。研究代表者らを含め、イオン伝導性ナノファイバーを含む電解質膜に関する報告例は数多くあるが、このナノ構造体における相界面に着目した研究は皆無である。

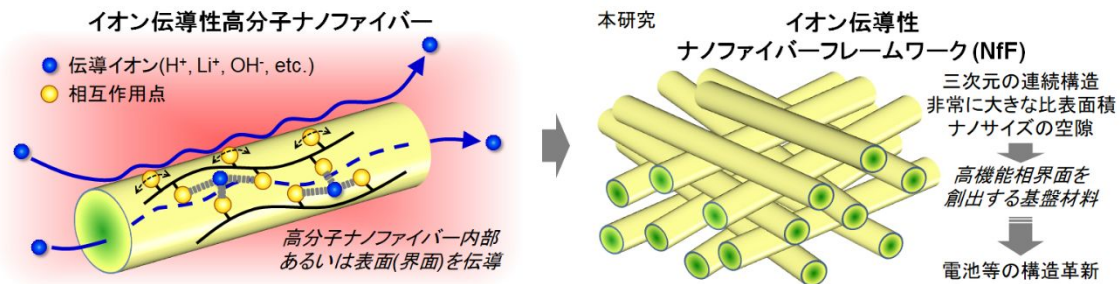


図1. イオン伝導性ナノファイバーの特徴と本研究のコンセプト

2. 研究の目的

本研究では、NfF を新しい視点で捉え、イオン伝導性 NfF を用いることで高機能相界面を構築することを目的とする。イオン伝導性 NfF は、ナノ構造体としての特徴に加え、自身がイオン伝導という電解質機能を有しており、相界面を精密に制御することで、各種電池の飛躍的な高性能化が期待される。

本研究コンセプトを具現化する対象として、優れた安全性や高容量実現への期待から実用化が望まれている全固体型二次電池に着目する。二次電池における充放電(電気化学反応)の際、イオンの貯蔵/放出に關与する活物質、イオン伝導を担う電解質、電子伝導を担う導電剤が適切な三相界面を形成する必要がある。容易に浸透可能な電解液を用いた場合と異なり、全固体型二次電池では固体間での望ましい相界面の形成が困難である。また、一般に正極・電解質・負極を別個に作製し電池(単セル)を組み立てるため、電極/電解質間の抵抗も課題となっている。本研究では、新規 NfF 複合電解質膜の作製に加え、電極・電解質の一体成形を行い、相界面を精密に制御することで電気化学反応面積(相界面)の増大や物質拡散の促進などを導き、高性能な全固体型二次電池の創製を目指す。

3. 研究の方法

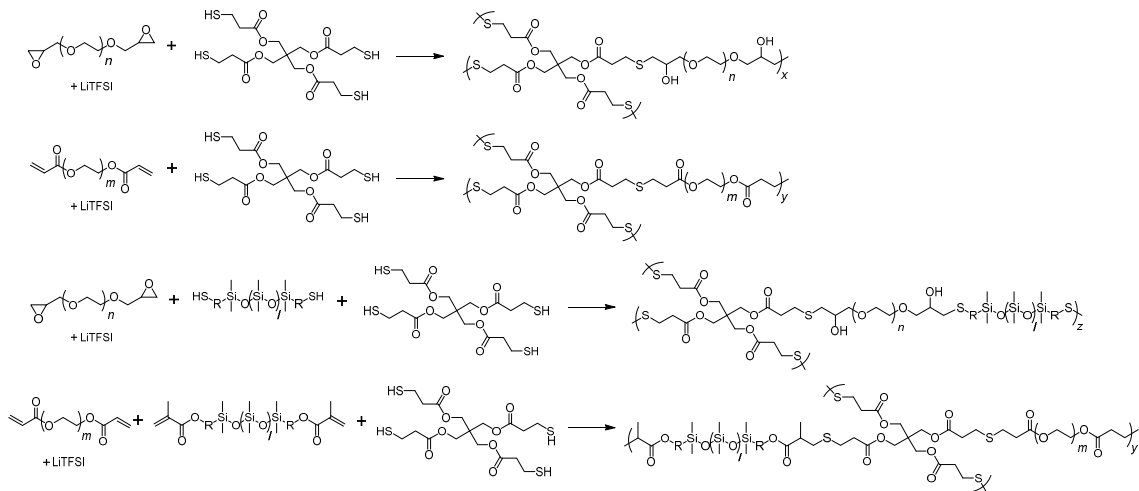
各種リチウムイオン伝導性高分子電解質を合成、評価した。ナノファイバーを与える材料として、イオン輸送能、安定性、ファイバー形成能および相界面構築工程などを総合的に考慮して選択し、高分子ナノファイバーの作製方法として、原理・装置が簡便なエレクトロスピンニング法を用いた。エレクトロスピンニング法により作製した NfF 単体の各種物性を評価した。続いて、マトリクス電解質と複合化して NfF 複合膜を作製し、電解質膜のイオン伝導性、電気化学特性、熱物性などを評価した。さらに FT-IR、ラマン分光、固体 NMR 測定などによる評価を取り入れ、NfF がリチウムイオン伝導性に与える影響を検証した。また、電解質-電極一体成形に向けた検討を行った。各種電解質膜を用いた全固体型二次電池を作製し、充放電測定など二次電池特性を評価した。長期サイクル試験を行い全固体型二次電池の安定性を検証するとともに、電解質膜の種類や作製方法による電解質-電極の相界面の形成の差異を検証した。さらに、次世代電池の一例として多層積層による高電位作動を検証した。

4. 研究成果

(1) ネットワーク構造からなる新規リチウムイオン伝導性電解質膜作製と二次電池応用

電極との良好な界面を構築するには、電極-電解質一体成形が重要であり、液状の低・中分子からその場合重合可能な電解質膜は有用な候補である。光あるいは熱により重合可能なネットワーク型高分子電解質膜を設計した。

両末端に反応性官能基を有するポリエチレンオキシド(PEO)やポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)を多官能性架橋剤、リチウム塩(LiTFSI)存在下、光重合あるいは熱重合し、各種ネットワーク型リチウムイオン伝導性電解質膜を作製した(Scheme 1)。いずれも無色透明な強靱な自立膜が得られた。イオン伝導度は60で $10^{-4} \sim 10^{-5}$ S/cm程度であり、いずれも4.5V vs. Li/Li⁺以上まで酸化反応が生じない優れた電気化学安定性を示した。Li金属、リン酸鉄リチウム(LFP)を負極、正極とした全固体型二次電池を作製し、安定した充放電特性を確認した。



Scheme 1. Synthesis of network polymer electrolytes.

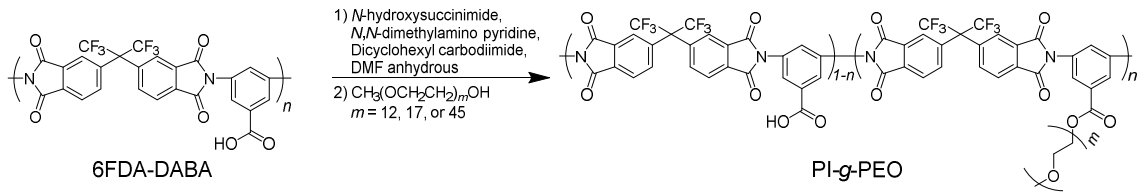
(2) リチウムイオン伝導性 NfF 複合膜の作製と二次電池応用

リチウムイオン伝導性高分子として、側鎖にポリエチレンオキシド(PEO)を導入した含フッ素ポリイミド(PI-g-PEO)を設計、合成した(Scheme 2)。含フッ素ポリイミドは力学的・熱的安定性に加え、ナノファイバー形成能に高く、優れた NfF 構造材料になると考えた。また、側鎖 PEO 鎖はリチウム塩を添加した際に優れたリチウムイオン伝導性を示すことを期待した。側鎖 PEO の鎖長(エチレンオキシドの繰り返し数 m)および導入率 n のそれぞれ異なる各種 PI-g-PEO を得た。続いて、各種 PI-g-PEO にリチウム塩(LiTFSI)をエチレンオキシドユニットに対し 1/24 当量添加し、エレクトロスピンニング法によりナノファイバー化を行った。高分子全体に占める PEO 比率が 70wt% 以下のポリマーでは平均直径 150 ~ 240 nm の範囲で均一なナノファイバーを与え、80 に加熱後も形状の維持が確認された。PI-g-PEO NfF および同一組成からなる PI-g-PEO 緻密膜のイオン伝導度測定の結果、PEO 比率が 50wt% 前後の NfF においては顕著に高いイオン伝導性を示した。NfF は多数の空隙があり、イオン伝導パスとしては緻密膜より劣るにもかかわらず、緻密膜より高い伝導度を示し、ナノファイバー化により通常とは異なる伝導パスの構築や新たな伝導メカニズムの発現が示唆された。

PI-g-PEO NfF に対し、LiTFSI 含有 PEO からなるマトリクス電解質溶液をキャスト、溶媒を徐々に蒸発させることで、NfF 複合膜を作製した(Figure 1)。断面 SEM 像より明らかな通り、NfF の空隙が PEO/LiTFSI で充填され、緻密な複合膜が作製されたことが分かる。得られた NfF 複合膜の膜厚は 40-50 μm 程度であった。比較として、ナノファイバーを含まない PEO/LiTFSI 単独膜および、側鎖に PEO を導入していないポリイミド(PI)からなる PI NfF 複合膜も作製した(LiTFSI 濃度はいずれもエチレンオキシドユニットに対し 1/24 当量)。

Figure 2(a)には、PI-g-PEO NfF 複合膜、PI NfF 複合膜および PEO/LiTFSI 膜のイオン伝導度測定の結果を示す。一般に知られている通り、PEO/LiTFSI 膜のイオン伝導度は 60 以下で急激に低下し、これは PEO の結晶化によるイオン伝導パスの阻害に由来する。PI NfF 複合膜ではイオン伝導度の急激な低下が 40 以下まで抑制され、NfF の存在による PEO の結晶化抑制の効果が示された。さらに PI-g-PEO NfF 複合膜では低温度でも結晶化がほとんど観測されず(示差走査熱量(DSC)測定より確認)、加えて NfF 自体の高いイオン伝導性が伝導性向上に寄与したと考えられる。さらに PI-g-PEO NfF 複合膜は PEO/LiTFSI より高いリチウムイオン輸率を示した。

Figure 2(b)には、PI-g-PEO NfF 複合膜を固体電解質として用い、Li 金属、リン酸鉄リチウム(LFP)を負極、正極とした全固体型二次電池の充放電曲線を示す。50 サイクル以上の安定した充放電特性が得られ、NfF 複合膜の二次電池応用の適用可能性が示された。



Scheme 2. Synthesis of PI-*g*-PEO.

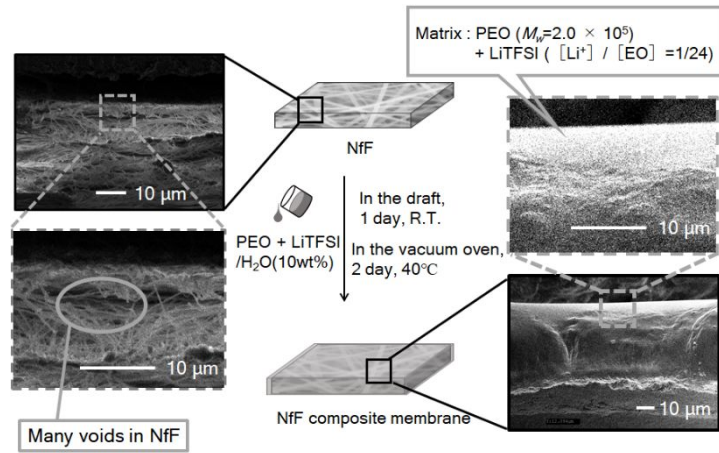


Figure 1. Fabrication of PI-*g*-PEO NfF composite membrane.

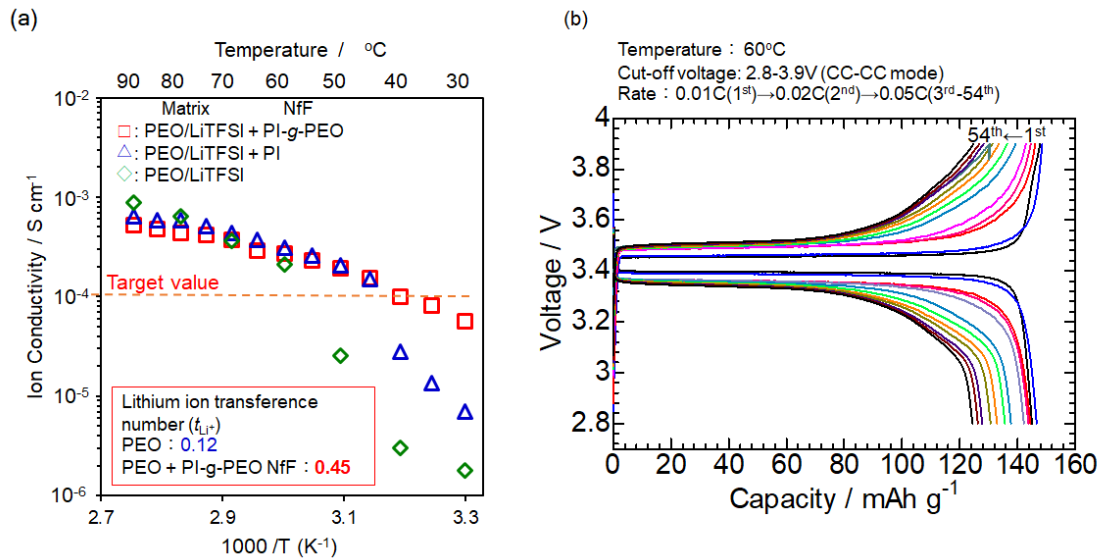


Figure 2. (a) Ion conductivities of PI-*g*-PEO NfF composite (red square), PI NfF composite (blue triangle), and PEO/LiTFSI membranes (green diamond) as a function of temperature inverse. (b) Charge-discharge curves of the cell using the PI-*g*-PEO NfF composite membrane.

(3) 各種 NfF 複合膜の作製とリチウムイオン伝導性向上メカニズムの検証

リチウムイオン伝導性を有する PI-*g*-PEO NfF のほか、リチウム塩を含まない各種高分子、例えばポリ塩化ビニリデン(PVDF)やポリアクリロニトリル(PAN)などの NfF からなる複合膜を同様に作製した。PVDF は分子内双極子モーメントが揃った分極結晶(β 型結晶)が、PAN は高極性のニトリル基が、マトリクス高分子電解質として用いた PEO/LiTFSI のイオン伝導特性に影響を与えることを期待した。実際得られた NfF 複合電解質膜のイオン伝導性は、ナノファイバーを含まない PEO/LiTFSI 膜より高い値を示し、リチウムイオン輸率も NfF 複合化により向上した。さらに、PVDF および PAN への Li 塩添加もイオン伝導性向上に寄与することを明らかにした。

伝導性向上メカニズムを明らかにするため、DSC によるマトリクスの結晶化度の測定、赤外分光およびラマン分光測定による PEO の Li への配位構造の検証、Li 固体 NMR による緩和時間測定などを行った。その結果、NfF の存在により PEO エーテル酸素の Li イオンへの配位が緩和され、その結果移動度の高い Li イオンが形成していることが明らかとなった。

(4) 電池構造の最適化と次世代電池への応用

全固体型二次電池において電解質と電極間の良好な界面の形成は非常に重要な要素である。さらに、通常の液体電解質では多孔性正極内部に電解質が充填されるためイオン伝導パスが確保できるが、固体電解質を単に正極上に積層した場合、正極内部の空隙への充填が困難で、十分な電池特性が得られない課題がある。

本研究では、正極の作製方法を工夫し、電池セル組み立て時にも正極・電解質一体成形を行うことで、良好な界面形成を試みた。(1)で報告した液状の低・中分子からその場重合や、(2)の複合膜作製時の電解質マトリクスキャスト方法の工夫などにより、良好な界面形成が可能となり、作製した全固体型二次電池は安定した充放電特性を示した。

さらに、全固体型を活かした次世代応用として、一つのパッケージ内に正極、電解質、負極を二つずつ組み込んだ二層積層型電池を試作した(Figure 3)。液体電解質の場合は液漏れにより導通し高電圧を得るのは容易ではないが、NiF 複合電解質膜を用いることで2層分に相当する6.8Vの作動電圧が得られた。セル内の電極等の設置位置のずれにより容量は若干低下したものの、安定した充放電が可能であった。最近では5層積層にも成功しており、電池の高電圧化、小型高密度化にも貢献できる成果である。

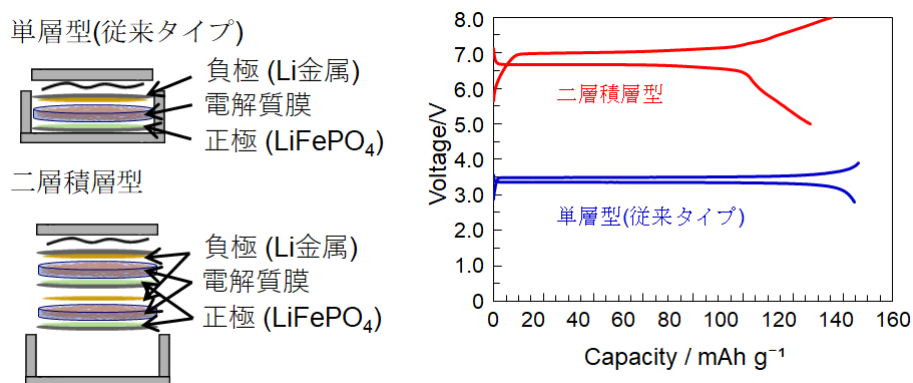


Figure 3. Fabrication and battery performances of a double layered stacked cell and a conventional single cell.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Grewal Manjit Singh, Tanaka Manabu, Kawakami Hiroyoshi	4. 巻 68
2. 論文標題 Bifunctional poly(ethylene glycol) based crosslinked network polymers as electrolytes for all solid state lithium ion batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer International	6. 最初と最後の頁 684 ~ 693
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pi.5750	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Grewal Manjit Singh, Tanaka Manabu, Kawakami Hiroyoshi	4. 巻 307
2. 論文標題 Free-standing polydimethylsiloxane-based cross-linked network solid polymer electrolytes for future lithium ion battery applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 148 ~ 156
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2019.03.172	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Grewal Manjit Singh, Tanaka Manabu, Kawakami Hiroyoshi	4. 巻 186
2. 論文標題 Fabrication and characterizations of soft and flexible Poly(dimethylsiloxane)-incorporated network polymer electrolyte membranes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 122045 ~ 122045
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2019.122045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takushi Shimane, Tsukasa Watanabe, Nohara Yokota, Futoshi Matsumoto, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami	4. 巻 -
2. 論文標題 Secondary Battery Performance of Solid Polymer Electrolyte Membranes Based on Lithium Ion Conductive Polyimide Nanofibers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsukasa Watanabe, Yuta Inafune, Manabu Tanaka, Yasumasa Mochizuki, Futoshi Matsumoto, Hiroyoshi Kawakami	4. 巻 423
2. 論文標題 Development of all-solid-state battery based on lithium ion conductive polymer nanofiber framework	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 255-262
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2019.03.066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ito Genki, Tanaka Manabu, Kawakami Hiroyoshi	4. 巻 317
2. 論文標題 Sulfonated polyimide nanofiber framework: Evaluation of intrinsic proton conductivity and application to composite membranes for fuel cells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 244 ~ 255
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssi.2018.01.029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 田中 学
2. 発表標題 加湿作動を志向した表面修飾ナノファイバー複合電解質膜の開発
3. 学会等名 第26回燃料電池シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 学
2. 発表標題 次世代燃料電池に向けた高分子ナノファイバー複合電解質膜の開発
3. 学会等名 水素エネルギー協会 (HESS) 第161回定例研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 落合 美月, 中澤 駿, 田中 学, 川上 浩良
2. 発表標題 リチウム塩添加ナノファイバー複合電解質膜の電池特性評価
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田優, 田中学, 川上浩良
2. 発表標題 高分子ナノファイバーを複合化した電解質膜のリチウムイオン伝導性特性
3. 学会等名 平成31年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 稲船 勇太, 落合 美月, 松田 優, 田中 学, 川上 浩良
2. 発表標題 リチウム塩添加PVDFナノファイバー複合高分子電解質膜からなる全固体型二次電池の作製と特性評価
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami
2. 発表標題 Proton Conductive Polymer Nanofiber Framework: Fabrication and Application to Polymer Electrolyte Fuel Cells
3. 学会等名 The Fiber Society 's Spring 2018 Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami
2. 発表標題 Ion Conductive Polymer Nanofibers: Fabrication, Characterization, and Application
3. 学会等名 Asian International Symposium -Polymer-, The 99th CSJ Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Manabu Tanaka, Tsukasa Watanabe, Hiroyoshi Kawakami
2. 発表標題 Ion Conductive Polymer Nanofiber Framework for All-Solid-State Lithium Ion Battery
3. 学会等名 The 21st International Conference on Solid-State Ionics (SSI-21) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami
2. 発表標題 Polymer Composite Membranes based on Proton Conductive Nanofiber Framework for Fuel Cell Applications
3. 学会等名 The 17th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-17) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中 学, 稲船 勇太, 中澤 駿, 竹中 海斗, 川上 浩良
2. 発表標題 ナノファイバーフレームワークからなる固体高分子電解質の設計と二次電池応用
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Manabu Tanaka, Tsukasa Watanabe, Yuta Inafune, Hiroyoshi Kawakami
2. 発表標題 Solid Polymer Electrolytes Based on Ion Conductive Nanofiber Framework for Lithium Ion Battery
3. 学会等名 232nd ECS MEETING (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中 学, 稲船 勇太, 中澤 駿, 竹中 海斗, 川上 浩良
2. 発表標題 リチウムイオン伝導性ナノファイバーフレームワークからなる固体高分子電解質の作製と二次電池特性評価
3. 学会等名 第58回電池討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 田中 学, 川上 浩良	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 483
3. 書名 ナノファイバーの製造・加工技術と応用事例 (第8章 第2節 分担執筆)	

1. 著者名 田中 学, 川上 浩良	4. 発行年 2019年
2. 出版社 低加湿作動を志向した表面修飾ナノファイバー複合電解質膜の開発	5. 総ページ数 -
3. 書名 燃料電池 (19巻, 1号, p29-33)	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ナノファイバー、ナノファイバー繊維集積体、複合膜、高分子固体電解質およびリチウムイオン電池	発明者 川上 浩良、田中 学、渡辺 司	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2019-127265	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

東京都立大学 都市環境学部 環境応用化学科 准教授 田中 学のホームページ
<http://www.comp.tmu.ac.jp/m-tanaka/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----